

# K(MoO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)

Raja Jouini, Mohamed Faouzi Zid\* and Ahmed Driss

Laboratoire de Matériaux et Cristallographie, Faculté des Sciences de Tunis,  
Université de Tunis ElManar, 2092 ElManar II Tunis, Tunisia  
Correspondence e-mail: faouzi.zid@fst.rnu.tn

Received 7 May 2013; accepted 17 May 2013

Key indicators: single-crystal X-ray study;  $T = 298$  K; mean  $\sigma(\text{As}-\text{O}) = 0.004$  Å;  
 $R$  factor = 0.018;  $wR$  factor = 0.045; data-to-parameter ratio = 13.9.

A new compound with a non-centrosymmetric structure, potassium tetrakis[dioxomolybdenum(IV)] arsenate trioxide,  $\text{K}(\text{MoO}_2)_4\text{O}_3(\text{AsO}_4)$ , has been synthesized by a solid-state reaction. The  $[(\text{MoO}_2)_4\text{O}_3(\text{AsO}_4)]^+$  three-dimensional framework consists of single arsenate  $\text{AsO}_4$  tetrahedra,  $\text{MoO}_6$  octahedra,  $\text{MoO}_5$  bipyramids and bioctahedral units of edge-sharing  $\text{Mo}_2\text{O}_{10}$  octahedra. The  $[\text{Mo}_2\text{O}_8]_\infty$  octahedral chains running along the  $a$ -axis direction are connected through their corners to the  $\text{AsO}_4$  tetrahedra,  $\text{MoO}_6$  octahedra and  $\text{MoO}_5$  bipyramids, so as to form large tunnels propagating along the  $a$  axis in which the  $\text{K}^+$  cations are located. This structure is compared with compounds containing  $\text{M}_2\text{O}_{10}$  ( $M = \text{Mo}, \text{V}, \text{Fe}$ ) dimers and with those containing  $\text{M}_2\text{O}_8$  ( $M = \text{V}$ ) chains.

## Related literature

For background to the physico-chemical properties of related compounds, see: Piffard *et al.* (1985); Centi *et al.* (1988); Stucky *et al.* (1989); Northrup *et al.* (1994); Ouerfelli *et al.* (2007). For details of structurally related compounds, see: Amoros & LeBail (1992), Boudin *et al.* (1994); Guesdon *et al.* (1994, 1995); Borel *et al.* (1994, 2000); LeBail *et al.* (1995); Berrah *et al.* (1999); Hajji *et al.* (2009). For the preparation, see: Jouini *et al.* (2012). For bond-valence sums, see: Brown & Altermatt (1985).

## Experimental

### Crystal data

$\text{K}(\text{MoO}_2)_4\text{O}_3(\text{AsO}_4)$	$V = 1215.50(18) \text{ \AA}^3$
$M_r = 737.78$	$Z = 4$
Orthorhombic, $P2_12_12_1$	Mo $K\alpha$ radiation
$a = 8.0442(8) \text{ \AA}$	$\mu = 7.16 \text{ mm}^{-1}$
$b = 11.9167(9) \text{ \AA}$	$T = 298 \text{ K}$
$c = 12.6799(10) \text{ \AA}$	$0.42 \times 0.33 \times 0.22 \text{ mm}$

### Data collection

Enraf–Nonius CAD-4 diffractometer	2647 independent reflections
Absorption correction: $\psi$ scan (North <i>et al.</i> , 1968)	2611 reflections with $I > 2\sigma(I)$
$T_{\min} = 0.077$ , $T_{\max} = 0.212$	$R_{\text{int}} = 0.030$
8046 measured reflections	2 standard reflections every 120 min
	intensity decay: 1.2%

### Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.018$	$\Delta\rho_{\max} = 0.52 \text{ e \AA}^{-3}$
$wR(F^2) = 0.045$	$\Delta\rho_{\min} = -0.69 \text{ e \AA}^{-3}$
$S = 1.10$	Absolute structure: Flack (1983),
2647 reflections	2399 Friedel pairs
191 parameters	Flack parameter: 0.089 (10)

Data collection: *CAD-4 EXPRESS* (Duisenberg, 1992; Macíček & Yordanov, 1992); cell refinement: *CAD-4 EXPRESS*; data reduction: *XCAD4* (Harms & Wocadlo, 1995); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *DIAMOND* (Brandenburg, 1998); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012).

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: VN2070).

## References

- Amoros, P. & LeBail, A. (1992). *J. Solid State Chem.* **97**, 283–291.  
Berrah, F., Borel, M. M., Leclaire, A., Daturi, M. & Raveau, B. (1999). *J. Solid State Chem.* **145**, 643–648.  
Borel, M. M., Guesdon, A., Leclaire, A., Grandin, A. & Raveau, B. (1994). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620**, 569–573.  
Borel, M. M., Leclaire, A., Chardon, J. & Raveau, B. (2000). *Int. J. Inorg. Mater.* **2**, 11–19.  
Boudin, S., Grandin, A., Borel, M. M., Leclaire, A. & Raveau, B. (1994). *J. Solid State Chem.* **110**, 43–49.  
Brandenburg, K. (1998). *Diamond*. University of Bonn, Germany.  
Brown, I. D. & Altermatt, D. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 244–247.  
Centi, G., Trifiro, F., Ebner, J. R. & Franchetti, V. M. (1988). *Chem. Rev.* **88**, 55–80.  
Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.  
Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.  
Flack, H. D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 876–881.  
Guesdon, A., Borel, M. M., Leclaire, A., Grandin, A. & Raveau, B. (1994). *J. Solid State Chem.* **109**, 145–151.  
Guesdon, A., Leclaire, A., Borel, M. M., Grandin, A. & Raveau, B. (1995). *J. Solid State Chem.* **114**, 481–485.  
Hajji, M., Zid, M. F. & Driss, A. (2009). *Acta Cryst.* **E65**, i21.  
Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. University of Marburg, Germany.  
Jouini, R., Zid, M. F. & Driss, A. (2012). *Acta Cryst.* **E68**, i93.  
LeBail, A., Permier, L. & Laligant, Y. (1995). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **32**, 883–892.  
Macíček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.  
North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.  
Northrup, P. A., Parise, J. B., Cheng, L. K., Cheng, L. T. & McCarron, E. M. (1994). *Chem. Mater.* **6**, 434–440.  
Ouerfelli, N., Guesmi, A., Molinié, P., Mazza, D., Zid, M. F. & Driss, A. (2007). *J. Solid State Chem.* **180**, 2942–2949.  
Piffard, Y., Lachgar, A. & Tournoux, M. (1985). *J. Solid State Chem.* **109**, 253–256.  
Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.  
Stucky, G. D., Phillips, M. L. F. & Gier, T. E. (1989). *Chem. Mater.* **1**, 492–509.

## supplementary materials

*Acta Cryst.* (2013). E69, i37 [doi:10.1107/S1600536813013664]

## **K(MoO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)**

**Raja Jouini, Mohamed Faouzi Zid and Ahmed Driss**

### **Comment**

Diverses études sur des composés à charpentes covalentes formées d'octaèdres et de tétraèdres ont débuté il y a plusieurs années. Les applications espérées des nouveaux oxydes élaborés sont en catalyse hétérogène comme produits d'intercalation (Centi *et al.*, 1988) et comme échangeurs cationiques (Piffard *et al.*, 1985) et conducteurs ioniques (Ouerfelli *et al.*, 2007). Ces matériaux peuvent être aussi dotés de propriétés d'optique non-linéaire pour les composés non-centrosymétriques (Northrup *et al.*, 1994).

À titre de contribution à l'étude de ces types de matériaux, nous avons poursuivi l'exploration des systèmes A—Mo—As—O (A = cation monovalent) dans lesquels nous avons précédemment caractérisé la phase suivante: Na<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Jouini *et al.*, 2012) dans le but de trouver des nouveaux arsénates qui manifestent des caractéristiques structurales favorables à une bonne conduction ionique. Une nouvelle phase non-centrosymétrique de formulation K(MoO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>) a été synthétisée par réaction à l'état solide. L'unité asymétrique dans la structure est constituée de deux octaèdres MoO<sub>6</sub> reliés par partage d'une arête formant ainsi le bioctaèdre Mo<sub>2</sub>O<sub>10</sub>. Ce dernier met en commun deux de ses sommets avec une bipyramide MoIO<sub>5</sub> et un autre sommet avec un tétraèdre AsO<sub>4</sub> relié lui-même à un octaèdre Mo<sub>4</sub>O<sub>6</sub> par partage d'un sommet (Fig. 1). La charpente anionique peut être décrite à partir des chaînes ondulées infinies (Mo<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)<sub>∞</sub> formées par les dimères Mo<sub>2</sub>O<sub>10</sub> reliés par partage d'arêtes selon la direction [100] (Fig. 2). Au sein de ces chaînes, chaque dimère partage deux de ses sommets avec deux octaèdres Mo<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, quatre sommets avec trois bipyramides MoIO<sub>5</sub> et un sommet avec un tétraèdre AsO<sub>4</sub> laissant libre trois sommets. Cette association conduit à des rubans de type Mo<sub>8</sub>AsO<sub>34</sub> disposés selon la direction [100] (Fig. 3). La cohésion entre ces derniers est assurée par formation de ponts mixtes Mo—O—As (Fig. 4). L'association de ces rubans conduit à une structure tridimensionnelle possédant de larges canaux. Les atomes de potassium sont situés dans les canaux mais excentrés (Fig. 5). Les valeurs des charges des ions (BVS) dans la structure ont été calculées moyennant la formule empirique de Brown (Brown & Altermatt, 1985). Le résultat final est: Mo1(6,080), Mo2(6,143), Mo3(6,086), Mo4(6,153), As1(5,292) et K1(1,222) confirme les degrés d'oxydation des différents ions dans la phase étudiée.

La comparaison de la structure de K(MoO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>) avec celles trouvées dans la littérature et renfermant le même groupement Mo<sub>2</sub>O<sub>10</sub> montre que ces dimères sont rencontrés dans les monophosphates de formulation A Mo<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>14</sub> (A=Na (Borel *et al.*, 1994); A=K (Guesdon *et al.*, 1994)), dans le composé Cs<sub>3</sub>Mo<sub>8</sub>O<sub>11</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>8</sub> (Borel *et al.*, 2000), dans le diphosphate β-K<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Guesdon *et al.*, 1995) ainsi que dans l'arséniate Li<sub>3</sub>AlMo<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>14</sub> (Hajji *et al.*, 2009). Les monophosphates de formulation A Mo<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>14</sub> présentent des structures bidimensionnelles où les groupements Mo<sub>2</sub>O<sub>10</sub> partagent leurs sommets avec les polyèdres PO<sub>4</sub> et MoO<sub>6</sub>. Dans la charpente tridimensionnelle de Cs<sub>3</sub>Mo<sub>8</sub>O<sub>11</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>, chaque unité Mo<sub>2</sub>O<sub>10</sub> partage sept sommets avec les tétraèdres PO<sub>4</sub>, alors que dans le diphosphate β-K<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, chaque groupement Mo<sub>2</sub>O<sub>10</sub> met en commun six sommets avec cinq groupements P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Le matériau Li<sub>3</sub>AlMo<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>14</sub> est caractérisé par une structure très ouverte liée au fait que chaque groupement Mo<sub>2</sub>O<sub>10</sub> ne partage ses sommets qu'avec seulement deux tétraèdres AsO<sub>4</sub> et deux octaèdres AlO<sub>6</sub>. Dans le composé FeVMoO<sub>7</sub> (LeBail *et al.*, 1995), les dimères

$M_2O_{10}$  sont observés sous forme de  $Fe_2O_{10}$  où ce dernier partage ses dix sommets avec respectivement quatre tétraèdres  $MoO_4$  et six tétraèdres  $VO_4$  conduisant à une charpente bidimensionnelle. Certains phosphates de vanadium sont caractérisés par la présence des groupements  $V_2O_{10}$  comme  $Cd_3V_4(PO_4)_6$  (Boudin *et al.*, 1994) dans lequel les dimères  $V_2O_{10}$  sont connectés directement aux groupements  $PO_4$ . Une différence est observée dans le comportement des dimères dans ces matériaux et ceux existant dans notre composé. En effet, chaque dimère dans notre matériau partage ses sommets avec trois polyèdres de nature différentes: deux de ses sommets sont liés à deux octaèdres  $MoO_6$ , quatre sommets avec trois bipyramides  $MoO_5$  et un sommet avec un tétraèdre  $AsO_4$  laissant ainsi libre trois sommets et conduisant à une structure tridimensionnelle. Notre structure est construite aussi à partir de chaînes ondulées  $Mo_2O_8$ . Ce type de chaînes  $M_2O_8$  est observé sous forme de  $V_2O_8$  dans d'autres composés rencontrés dans la bibliographie notamment:  $KV_2PO_8$  (Berrah *et al.*, 1999) et l'hydrogénophosphate d'ammonium  $\alpha$ - $NH_4VO_2PO_3OH$  (Amoros & LeBail, 1992), dans lesquels les pyramides  $VO_5$  sont connectés les uns aux autres au moyen de sommets. Contrairement à notre composé où les octaèdres  $MoO_6$  se lient par partage d'arêtes formant des chaînes ondulées. Le composé  $K(MoO_2)_4O_3(AsO_4)$  appartenant à une classe non-centrosymétrique (groupe d'espace:  $P2_12_12_1$ ) pourrait présenter des propriétés d'optique non-linéaires (Stucky *et al.*, 1989).

## Experimental

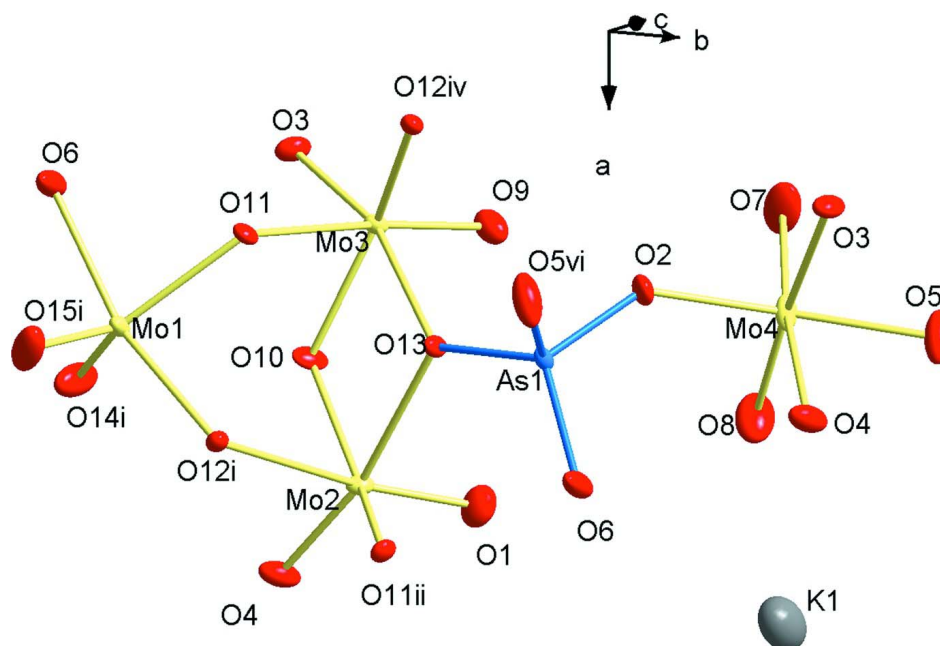
Les cristaux relatifs à la phase  $K(MoO_2)_4O_3(AsO_4)$  ont été obtenus à partir des réactifs solides  $K_2CO_3$  (Fluka, 69858),  $(NH_4)_2Mo_4O_{13}$  (Fluka, 69858) et  $NH_4H_2AsO_4$  (préparé au laboratoire, ASTM 01-775) pris dans les proportions  $K:Mo:As=1:4:1$ . Le mélange a été finement broyé et préchauffé à l'air à 573 K pendant une nuit. Après refroidissement et broyage, la préparation est portée, proche de la fusion à 823 K pour favoriser la germination et la croissance des cristaux, pendant une semaine. Le résidu final est refroidi lentement ( $5^\circ$ /demi journée, à 773 K) puis rapide ( $50^\circ$ /h) jusqu'à la température ambiante. Par lavage à l'eau chaude des cristaux de couleur jaunâtre de qualité et de taille suffisante ont été séparés pour analyse par DRX.

## Refinement

Les densités d'électrons maximum et minimum restants dans la Fourier-différence sont acceptables et sont situées respectivement à  $0.80 \text{ \AA}$  de O9 et à  $0.56 \text{ \AA}$  de K1.

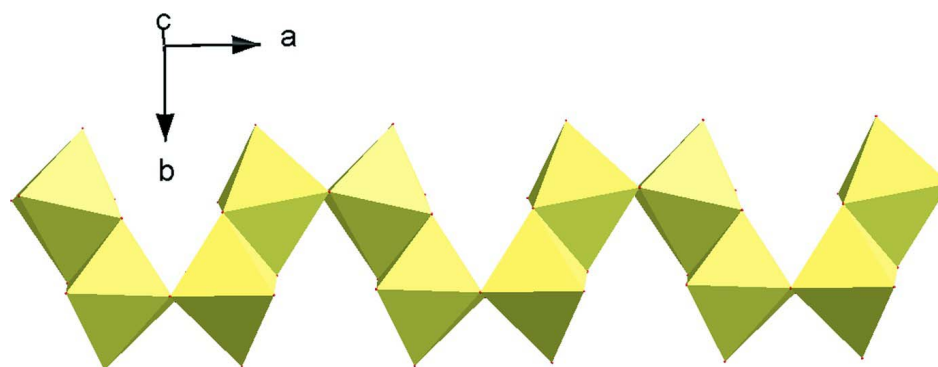
## Computing details

Data collection: *CAD-4 EXPRESS* (Duisenberg, 1992; Macíček & Yordanov, 1992); cell refinement: *CAD-4 EXPRESS* (Duisenberg, 1992; Macíček & Yordanov, 1992); data reduction: *XCAD4* (Harms & Wocadlo, 1995); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *DIAMOND* (Brandenburg, 1998); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012).



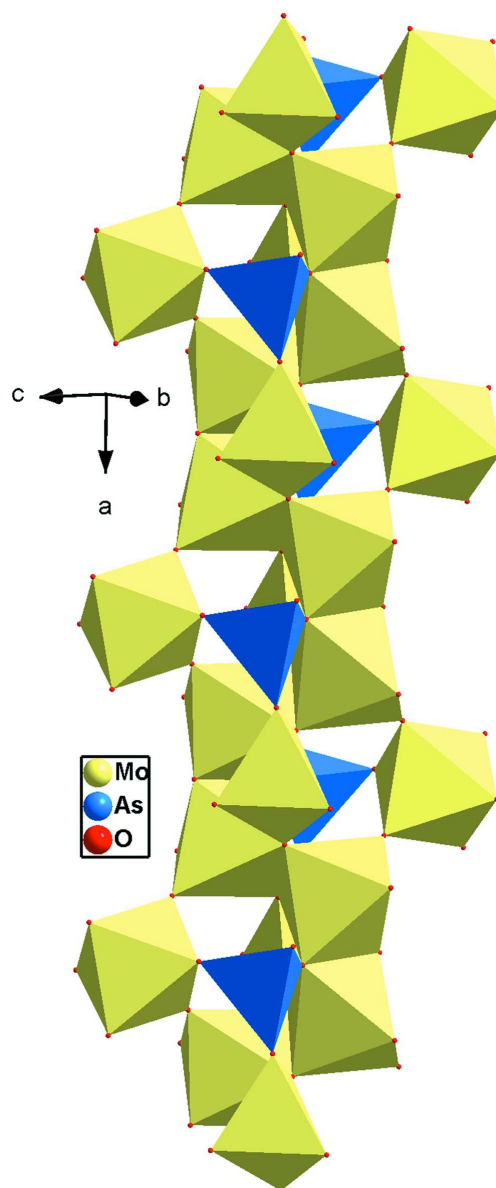
**Figure 1**

Unité asymétrique dans  $\text{K}(\text{MoO}_2)_4\text{O}_3(\text{AsO}_4)$ . Les ellipsoïdes ont été définis avec 50% de probabilités. [codes de symétrie: (i)  $1 + x, y, z$ ; (ii)  $3/2 - x, 1 - y, 1/2 + z$ ; (iii)  $1 - x, 1/2 + y, 3/2 - z$ ; (iv)  $1/2 - x, 1 - y, 1/2 + z$ ; (v)  $-1 + x, y, z$ ; (vi)  $1 - x, -1/2 + y, 3/2 - z$ ].



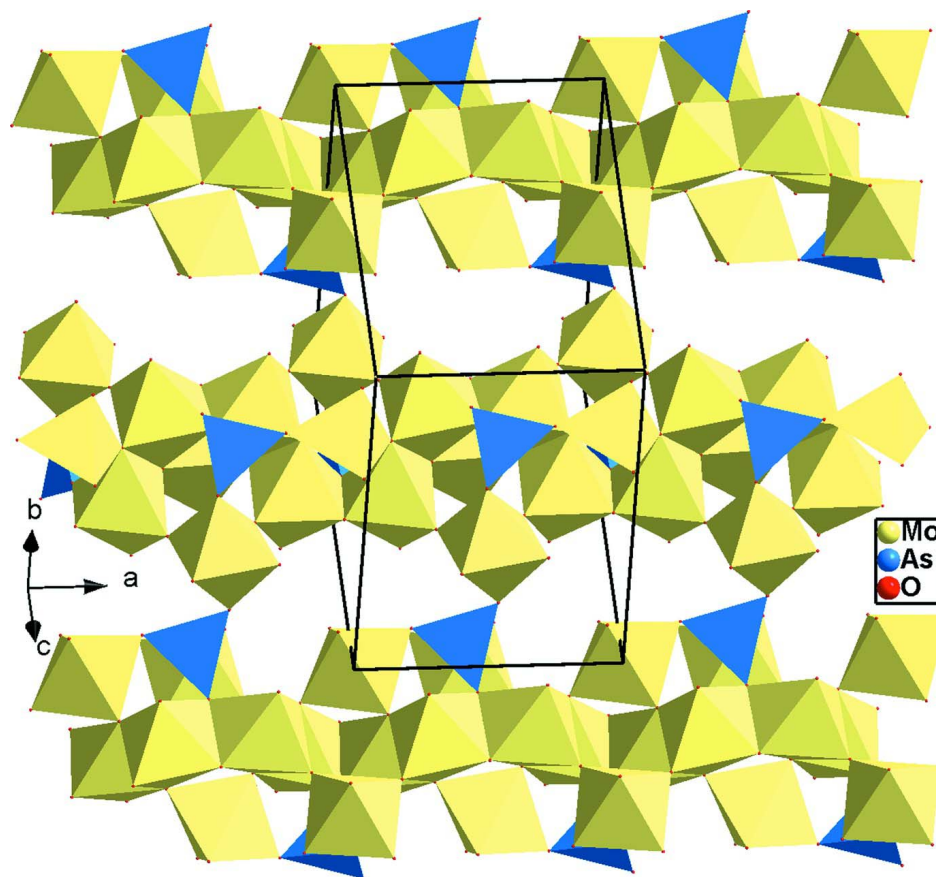
**Figure 2**

Projection de chaînes ondulées de type  $\text{Mo}_2\text{O}_8$  selon la direction  $[100]$ .



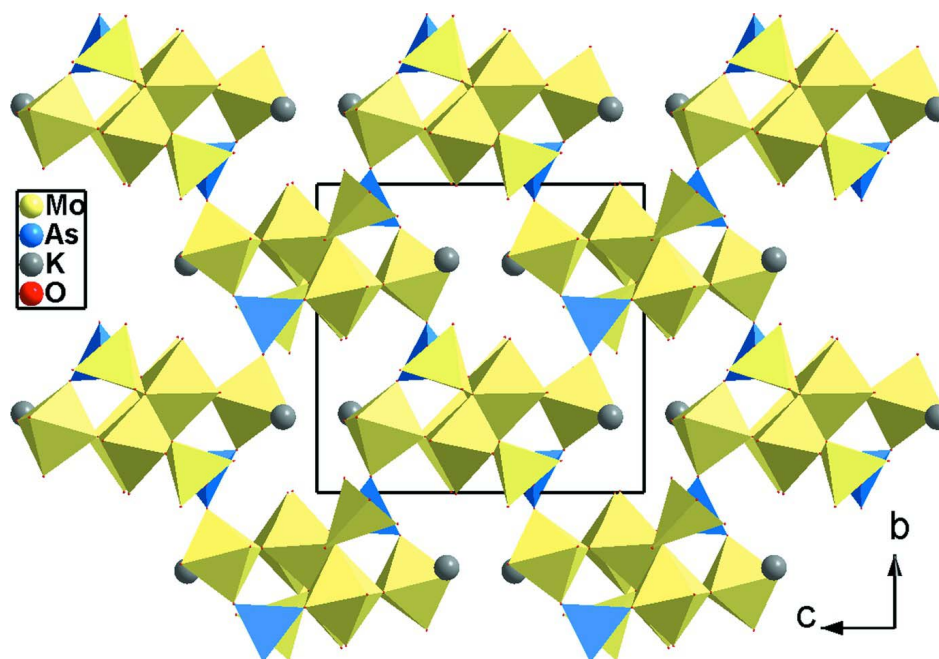
**Figure 3**

Projection des rubans de type  $\text{Mo}_8\text{AsO}_{34}$  selon la direction  $[100]$ .



**Figure 4**

Représentation de la cohésion entre les rubans.



**Figure 5**

Projection de la structure de  $\text{K}(\text{MoO}_2)_4\text{O}_3(\text{AsO}_4)$  selon **a**, mettant en évidence les canaux où logent les atomes de potassium.

#### Potassium tetrakis(dioxomolybdenum) arsenate trioxide

##### Crystal data

$\text{K}(\text{MoO}_2)_4\text{O}_3(\text{AsO}_4)$   
 $M_r = 737.78$   
 Orthorhombic,  $P2_12_12_1$   
 Hall symbol: P 2ac 2ab  
 $a = 8.0442(8) \text{ \AA}$   
 $b = 11.9167(9) \text{ \AA}$   
 $c = 12.6799(10) \text{ \AA}$   
 $V = 1215.50(18) \text{ \AA}^3$   
 $Z = 4$

$F(000) = 1360$   
 $D_x = 4.032 \text{ Mg m}^{-3}$   
 Mo  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$   
 Cell parameters from 25 reflections  
 $\theta = 10\text{--}15^\circ$   
 $\mu = 7.16 \text{ mm}^{-1}$   
 $T = 298 \text{ K}$   
 Prism, yellow  
 $0.42 \times 0.33 \times 0.22 \text{ mm}$

##### Data collection

Enraf–Nonius CAD-4  
 diffractometer  
 Radiation source: fine-focus sealed tube  
 Graphite monochromator  
 $\omega/2\theta$  scans  
 Absorption correction:  $\psi$  scan  
 (North *et al.*, 1968)  
 $T_{\min} = 0.077$ ,  $T_{\max} = 0.212$   
 8046 measured reflections

2647 independent reflections  
 2611 reflections with  $I > 2\sigma(I)$   
 $R_{\text{int}} = 0.030$   
 $\theta_{\max} = 27.0^\circ$ ,  $\theta_{\min} = 2.4^\circ$   
 $h = -10 \rightarrow 4$   
 $k = -15 \rightarrow 15$   
 $l = -16 \rightarrow 16$   
 2 standard reflections every 120 min  
 intensity decay: 1.2%

# Refinement

Refinement on  $F^2$ 

Least-squares matrix: full

 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.018$ 
 $wR(F^2) = 0.045$ 
 $S = 1.10$ 

2647 reflections

191 parameters

0 restraints

Primary atom site location: structure-invariant  
direct methods

Secondary atom site location: difference Fourier  
map

 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0195P)^2 + 2.5252P]$ 

where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ 
 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$ 
 $\Delta\rho_{\max} = 0.52 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ 
 $\Delta\rho_{\min} = -0.68 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ 

Extinction correction: *SHELXL97* (Sheldrick,  
2008),  $F_c^* = kF_c[1 + 0.001 \times F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$ 

Extinction coefficient: 0.00488 (17)

Absolute structure: Flack (1983), 2399 Friedel  
pairs

Flack parameter: 0.089 (10)

# Special details

**Geometry.** All e.s.d.'s (except the e.s.d. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account individually in the estimation of e.s.d.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between e.s.d.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell e.s.d.'s is used for estimating e.s.d.'s involving l.s. planes.

**Refinement.** Refinement of  $F^2$  against ALL reflections. The weighted  $R$ -factor  $wR$  and goodness of fit  $S$  are based on  $F^2$ , conventional  $R$ -factors  $R$  are based on  $F$ , with  $F$  set to zero for negative  $F^2$ . The threshold expression of  $F^2 > \sigma(F^2)$  is used only for calculating  $R$ -factors(gt) *etc.* and is not relevant to the choice of reflections for refinement.  $R$ -factors based on  $F^2$  are statistically about twice as large as those based on  $F$ , and  $R$ -factors based on ALL data will be even larger.

# Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Mo1	0.99047 (5)	0.41688 (3)	0.61974 (3)	0.01100 (9)
Mo2	0.78403 (5)	0.64073 (3)	0.90494 (3)	0.00936 (9)
Mo3	0.19469 (5)	0.63578 (3)	0.92886 (3)	0.00829 (9)
Mo4	0.46142 (5)	0.71544 (3)	0.68083 (3)	0.01289 (10)
As1	0.56223 (6)	0.43948 (3)	0.65276 (3)	0.00879 (10)
K1	0.9351 (2)	0.75546 (14)	0.60338 (12)	0.0474 (4)
O1	0.7659 (5)	0.5009 (3)	0.9106 (3)	0.0236 (8)
O2	0.4420 (4)	0.5521 (2)	0.6643 (3)	0.0155 (7)
O3	0.3320 (4)	0.6807 (3)	0.8313 (2)	0.0146 (7)
O4	0.6627 (4)	0.6759 (3)	0.7968 (3)	0.0187 (8)
O5	0.4982 (6)	0.8616 (3)	0.7455 (3)	0.0273 (9)
O6	0.7604 (5)	0.4761 (3)	0.6609 (3)	0.0313 (10)
O7	0.2779 (6)	0.7443 (3)	0.6214 (3)	0.0305 (10)
O8	0.6055 (6)	0.7332 (3)	0.5839 (3)	0.0330 (10)
O9	0.2086 (5)	0.4954 (3)	0.9257 (3)	0.0200 (8)
O10	0.9963 (4)	0.6679 (2)	0.8464 (2)	0.0136 (6)
O11	0.8536 (4)	0.3194 (2)	0.5245 (2)	0.0099 (6)
O12	0.1790 (4)	0.3351 (2)	0.5557 (2)	0.0100 (6)
O13	0.5239 (4)	0.3741 (2)	0.5374 (2)	0.0103 (6)
O14	0.0441 (5)	0.3976 (4)	0.7460 (3)	0.0309 (10)
O15	0.0494 (5)	0.5469 (3)	0.5840 (4)	0.0347 (10)



Atomic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Mo1	0.00734 (18)	0.01387 (16)	0.01180 (17)	−0.00106 (15)	0.00059 (14)	−0.00650 (13)
Mo2	0.00731 (17)	0.01417 (17)	0.00660 (17)	−0.00085 (15)	−0.00026 (14)	−0.00219 (13)
Mo3	0.00694 (17)	0.01092 (16)	0.00703 (16)	0.00121 (14)	0.00010 (13)	−0.00095 (13)
Mo4	0.0238 (2)	0.00954 (16)	0.00534 (16)	0.00046 (15)	−0.00095 (16)	−0.00032 (12)
As1	0.0092 (2)	0.01012 (18)	0.00711 (19)	0.00226 (17)	−0.00031 (17)	−0.00295 (15)
K1	0.0510 (9)	0.0557 (8)	0.0355 (7)	0.0067 (8)	0.0015 (8)	−0.0129 (7)
O1	0.032 (2)	0.0155 (16)	0.0235 (19)	−0.0039 (15)	0.0019 (17)	−0.0053 (13)
O2	0.0163 (16)	0.0096 (13)	0.0206 (16)	0.0036 (13)	0.0004 (15)	−0.0043 (12)
O3	0.0107 (16)	0.0233 (15)	0.0098 (14)	−0.0029 (13)	0.0028 (13)	−0.0026 (12)
O4	0.0123 (18)	0.0337 (19)	0.0100 (15)	0.0033 (15)	−0.0020 (13)	−0.0028 (13)
O5	0.054 (3)	0.0143 (14)	0.0135 (15)	−0.006 (2)	0.0064 (17)	−0.0017 (12)
O6	0.0116 (18)	0.044 (2)	0.038 (2)	0.0011 (17)	0.0001 (17)	−0.0319 (18)
O7	0.039 (3)	0.0190 (16)	0.033 (2)	0.0086 (17)	−0.020 (2)	0.0029 (16)
O8	0.050 (3)	0.029 (2)	0.0200 (18)	−0.0101 (19)	0.015 (2)	0.0005 (15)
O9	0.0235 (19)	0.0150 (15)	0.0214 (18)	0.0024 (15)	−0.0081 (17)	−0.0046 (13)
O10	0.0103 (15)	0.0262 (15)	0.0042 (13)	0.0015 (14)	−0.0028 (13)	−0.0014 (11)
O11	0.0085 (15)	0.0130 (14)	0.0082 (14)	−0.0021 (12)	−0.0028 (12)	−0.0010 (11)
O12	0.0074 (15)	0.0102 (13)	0.0123 (14)	0.0006 (11)	0.0012 (12)	−0.0019 (11)
O13	0.0084 (15)	0.0158 (13)	0.0066 (13)	−0.0002 (12)	−0.0003 (12)	−0.0050 (11)
O14	0.024 (2)	0.053 (2)	0.0156 (16)	0.0141 (19)	−0.0036 (16)	−0.0148 (16)
O15	0.028 (2)	0.0197 (17)	0.057 (3)	−0.0052 (17)	0.021 (2)	−0.0103 (17)

Geometric parameters ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ )

Mo1—O14 <sup>i</sup>	1.674 (4)	Mo4—O8	1.703 (4)
Mo1—O15 <sup>i</sup>	1.682 (4)	Mo4—O5	1.947 (3)
Mo1—O12 <sup>i</sup>	1.977 (3)	Mo4—O2	1.964 (3)
Mo1—O11	2.005 (3)	Mo4—O3	2.213 (3)
Mo1—O6	2.048 (4)	Mo4—O4	2.237 (3)
Mo2—O1	1.675 (4)	As1—O6	1.656 (4)
Mo2—O4	1.735 (3)	As1—O2	1.661 (3)
Mo2—O10	1.890 (4)	As1—O5 <sup>vi</sup>	1.662 (3)
Mo2—O11 <sup>ii</sup>	1.936 (3)	As1—O13	1.685 (3)
Mo2—O13 <sup>ii</sup>	2.289 (3)	K1—O14 <sup>iii</sup>	2.558 (4)
Mo2—O12 <sup>iii</sup>	2.388 (3)	K1—O15 <sup>i</sup>	2.662 (4)
Mo3—O9	1.677 (3)	K1—O8	2.676 (5)
Mo3—O3	1.742 (3)	K1—O8 <sup>vii</sup>	2.745 (5)
Mo3—O12 <sup>iv</sup>	1.934 (3)	K1—O7 <sup>i</sup>	2.771 (5)
Mo3—O10 <sup>v</sup>	1.946 (3)	K1—O9 <sup>iii</sup>	3.106 (4)
Mo3—O13 <sup>iv</sup>	2.237 (3)	K1—O7 <sup>vii</sup>	3.118 (5)
Mo3—O11 <sup>iii</sup>	2.300 (3)	K1—O10	3.290 (3)
Mo4—O7	1.693 (4)	K1—O4	3.423 (4)
O14 <sup>i</sup> —Mo1—O15 <sup>i</sup>	108.2 (2)	O9—Mo3—O13 <sup>iv</sup>	90.84 (15)
O14 <sup>i</sup> —Mo1—O12 <sup>i</sup>	97.31 (16)	O3—Mo3—O13 <sup>iv</sup>	162.09 (13)
O15 <sup>i</sup> —Mo1—O12 <sup>i</sup>	97.29 (16)	O12 <sup>iv</sup> —Mo3—O13 <sup>iv</sup>	84.88 (12)
O14 <sup>i</sup> —Mo1—O11	129.64 (18)	O10 <sup>v</sup> —Mo3—O13 <sup>iv</sup>	72.32 (12)

O15 <sup>i</sup> —Mo1—O11	121.71 (18)	O9—Mo3—O11 <sup>iii</sup>	165.14 (15)
O12 <sup>i</sup> —Mo1—O11	83.60 (13)	O3—Mo3—O11 <sup>iii</sup>	89.84 (13)
O14 <sup>i</sup> —Mo1—O6	92.10 (18)	O12 <sup>iv</sup> —Mo3—O11 <sup>iii</sup>	72.79 (11)
O15 <sup>i</sup> —Mo1—O6	90.35 (19)	O10 <sup>v</sup> —Mo3—O11 <sup>iii</sup>	79.19 (12)
O12 <sup>i</sup> —Mo1—O6	165.36 (13)	O13 <sup>iv</sup> —Mo3—O11 <sup>iii</sup>	76.06 (11)
O11—Mo1—O6	81.76 (14)	O7—Mo4—O8	104.3 (2)
O1—Mo2—O4	103.02 (19)	O7—Mo4—O5	97.95 (19)
O1—Mo2—O10	105.44 (17)	O8—Mo4—O5	95.13 (18)
O4—Mo2—O10	99.00 (15)	O7—Mo4—O2	94.84 (16)
O1—Mo2—O11 <sup>ii</sup>	99.25 (16)	O8—Mo4—O2	95.74 (17)
O4—Mo2—O11 <sup>ii</sup>	103.76 (14)	O5—Mo4—O2	160.62 (14)
O10—Mo2—O11 <sup>ii</sup>	141.44 (13)	O7—Mo4—O3	90.67 (18)
O1—Mo2—O13 <sup>ii</sup>	87.18 (16)	O8—Mo4—O3	165.03 (19)
O4—Mo2—O13 <sup>ii</sup>	168.11 (14)	O5—Mo4—O3	82.88 (13)
O10—Mo2—O13 <sup>ii</sup>	72.05 (12)	O2—Mo4—O3	82.47 (13)
O11 <sup>ii</sup> —Mo2—O13 <sup>ii</sup>	80.21 (12)	O7—Mo4—O4	165.11 (18)
O1—Mo2—O12 <sup>iii</sup>	165.31 (15)	O8—Mo4—O4	90.47 (19)
O4—Mo2—O12 <sup>iii</sup>	90.04 (14)	O5—Mo4—O4	78.55 (16)
O10—Mo2—O12 <sup>iii</sup>	78.65 (12)	O2—Mo4—O4	85.37 (14)
O11 <sup>ii</sup> —Mo2—O12 <sup>iii</sup>	70.72 (12)	O3—Mo4—O4	74.58 (12)
O13 <sup>ii</sup> —Mo2—O12 <sup>iii</sup>	80.64 (10)	O6—As1—O2	110.01 (18)
O9—Mo3—O3	104.30 (17)	O6—As1—O5 <sup>vi</sup>	112.4 (2)
O9—Mo3—O12 <sup>iv</sup>	99.44 (15)	O2—As1—O5 <sup>vi</sup>	102.26 (18)
O3—Mo3—O12 <sup>iv</sup>	101.66 (14)	O6—As1—O13	110.60 (17)
O9—Mo3—O10 <sup>v</sup>	103.77 (16)	O2—As1—O13	110.10 (15)
O3—Mo3—O10 <sup>v</sup>	94.47 (15)	O5 <sup>vi</sup> —As1—O13	111.22 (16)
O12 <sup>iv</sup> —Mo3—O10 <sup>v</sup>	147.40 (12)		

Symmetry codes: (i)  $x+1, y, z$ ; (ii)  $-x+3/2, -y+1, z+1/2$ ; (iii)  $-x+1, y+1/2, -z+3/2$ ; (iv)  $-x+1/2, -y+1, z+1/2$ ; (v)  $x-1, y, z$ ; (vi)  $-x+1, y-1/2, -z+3/2$ ; (vii)  $x+1/2, -y+3/2, -z+1$ .